

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : C08G 73/02, C07C 211/63 C07C 279/12, 323/25 A01N 33/12, A23L 3/34 C02F 1/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 90/09405</b>  (43) Date de publication internationale: 23 août 1990 (23.08.90)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE90/00009 (22) Date de dépôt international: 15 février 1990 (15.02.90)  (30) Données relatives à la priorité: 8900149 15 février 1989 (15.02.89) BE  (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA US): FABRI- COM AIR CONDITIONING S.A. [BE/BE]; 138-144, rue du Monténégro, B-1060 Bruxelles (BE).  (71)(72) Déposant et inventeur (CA US seulement): LEGROS, Alain [BE/BE]; 11, rue Docteur-Maitre, B-6290 Na- linnes (BE).</p>		<p>(74) Mandataire: VANDERPERRE, Robert; Bureau Vander Haeghen, 63, avenue de la Pétilon d'Or, B-1060 Bruxelles (BE).  (81) Etats désignés: AT, AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CA, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH, CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE, DE (brevet européen), DK, DK (brevet européen), ES, ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB, GB (brevet européen), HU, IT (brevet euro- péen), JP, KP, KR, LK, LU, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), MW, NL, NL (brevet européen), NO, RO, SD, SE, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: AMMONIUM COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING IT AND DESINFECTION METHOD (54) Titre: COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">  \begin{array}{c}  R_{1,0} \\    \\  R_0 - N^+ - [ R_{3x} - N^+ - R_6 \\    \quad   \quad   \quad   \\  Y_0^- \quad R_{2,0} \quad Y_x^- \quad R_{2,x} ]_n  \end{array}  \quad (1)  </math> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a quaternary ammonium compound having the formula (1), said compound containing one or a plurality of biguanide groups, at least one radical R<sub>0</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>1,y</sub> or R<sub>2,y</sub> for y comprised between 0 and n, represents a radical containing from 10 to 22 carbon atoms.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composé d'ammonium quaternaire de formule (1), ce composé pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides, au moins un radical R<sub>0</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>1,y</sub> ou R<sub>2,y</sub> pour y compris entre 0 et n désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone.</p>		

AP2

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

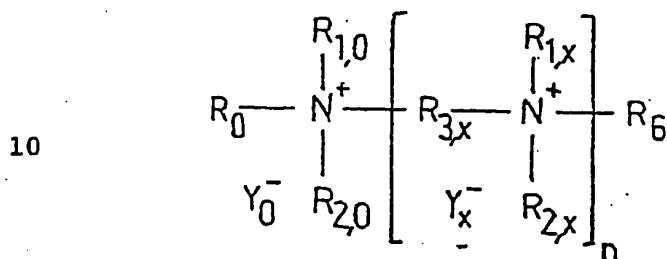
AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NO	Norvège
BJ	Bénin	IT	Italie	RO	Roumanie
BR	Brsil	JP	Japon	SD	Soudan
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CF	République Centrafricaine			SN	Sénégal
CG	Congo	KR	République de Corée	SU	Union soviétique
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	TD	Tchad
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Allemagne, République Fédérale d'	LU	Luxembourg	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MC	Monaco		

# COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION

---

## Abrégé de l'invention

La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule  
5 suivante :



(1)

15 dans laquelle :

n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

20

x est un nombre compris entre 1 et n ;

25

$R_0$  et  $R_6$  qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides ;

$R_{1,y}$ ,  $R_{2,y}$  pour  $y$  compris entre 0 et  $n$  désignent un  
 groupe hydrocarboné éventuellement ramifié,  
 insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs  
 halogènes ou par un groupement hydrocarboné,  $R_{1,y}$   
 5 et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de  
 carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes  
 biguanides,  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés  
 respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$   
 et/ou  $R_{2,y-1}$ ; au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  
 10  $R_{2,y}$  désigne un radical contenant de 10 à 22  
 atomes de carbone;

$R_{3,x}$ , pour  $x$  compris entre 1 et  $n$ , désigne un  
 groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou  
 15 ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de  
 carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes  
 biguanides, ou un groupe de formule:

-  $(CH_2)_s - S - (CH_2)_t -$   
 20 -  $(CH_2)_s - S - S - (CH_2)_t -$   
 -  $(CH_2)_s - S - O - (CH_2)_t -$  ou encore un groupe de  
 formule  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_t$ , lorsque le composé  
 contient au moins un groupe biguanide

25 où  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers,  
 ces groupes étant éventuellement substitués par des  
 groupements hydrocarbonés,

30  $R_{3,x}$  pouvant être identique ou différent de  
 $R_{3,x+1}$ , et

$Y_O^-$  et  $Y_X^-$  désignent un anion, de préférence, un  
 atome d'halogène, le poids moléculaire de ce  
 composé étant compris entre 1000 et 4500.

Elle a encore pour objet :

- une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou de boissons, cette composition contenant au moins un composé d'ammonium suivant l'invention, et
- un procédé de désinfection.

Etat de la technique

On connaît des compositions désinfectantes contenant un composé d'ammonium quaternaire et un ion de cuivre. Ces compositions connues ont un poids moléculaire important et ne permettent pas une destruction rapide et efficace de bactéries telles que l'*Acinetobacter Calcoaceticus lwoffii* ou encore l'*Acetobacter hansenii*.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients.

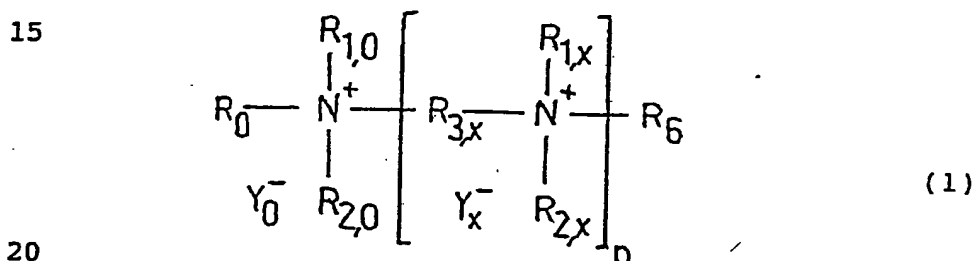
Elle a entre autres pour objet une composition désinfectante qui permet de détruire rapidement et de façon efficace des bactéries difficiles à détruire telles que l'*Acetobacter hansenii* et le *Pseudomonas stutzeri*.

Elle a également pour objet une composition ne présentant pas les problèmes de dégradations dues à la température ou à une oxydation.

- 5 Elle a encore pour objet une composition ne présentant aucun problème d'odeur.

### Description de l'invention

- 10 La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- 25 n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s) ;
- x est un nombre compris entre 1 et n ;
- $R_0$  et  $R_6$  qui peuvent être identiques ou différents
- 30 désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides ;

$R_{1,y}$ ,  $R_{2,y}$  pour  $y$  compris entre 0 et  $n$  désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés

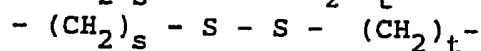
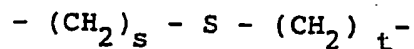
- 5  $R_{1,y}$  et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone, ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides,

$R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à

- 10  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$  ;

$R_{3,x}$  pour  $x$  compris entre 1 et  $n$ , désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi

- 15 qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :



- 20  $-(CH_2)_s - S - O - (CH_2)_t -$ , ou encore un groupe de formule  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_t -$  lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide

où  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers,

- 25 ces groupes étant éventuellement substitués par des groupements hydrocarbonés,

$R_{3,x}$  pouvant être identiques ou différents de  $R_{3,x+1}$  ;

- 30  $Y_O^-$  et  $Y_X^-$  désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène.

le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

De préférence, au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  du composé suivant l'invention contient de 10 à 22 et en particulier de 12 à 16 atomes de carbone.

5

Selon une particularité du composé suivant l'invention  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$ , pour au moins un  $y$  compris entre 0 et  $n-1$ , sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$

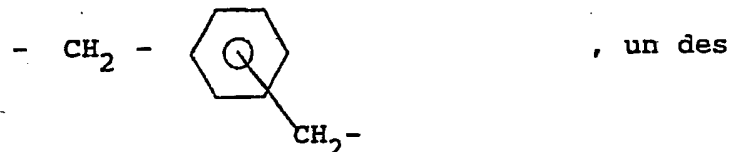
10

Avantageusement, pour au moins un  $x$  compris entre 1 et  $n$ ,  $R_{3,x}$  désigne un groupe

-  $(CH_2)_w$  - avec  $w$  compris entre 1 et 10 ;

15

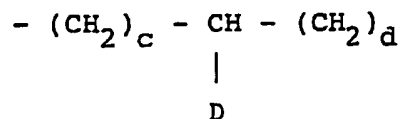
ou



20

substituants  $-CH_2-$  pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

25



30

dans laquelle  $D$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_1 - 4$  alkyl,

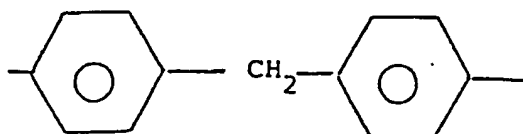


c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

5

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ; ou

10



15

La présente invention a encore pour objet une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant un composé de formule 1 suivant l'invention.

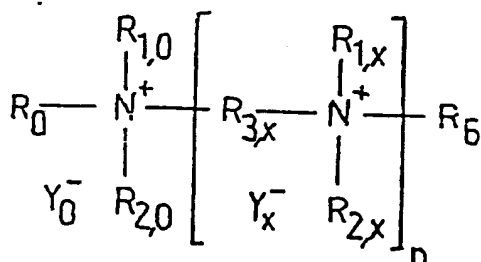
20

Selon une caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un mélange de tels ions.

25

Selon une autre caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient également un composé d'ammonium quaternaire de formule générale

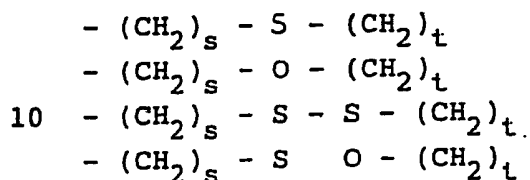
30



(2)

35

dans laquelle  $n$ ,  $x$ ,  $y_0$ ,  $y_x$ ,  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,x}$  et  $R_{2,x}$  pour  $x$  compris entre 0 et  $n$  ont les significations données ci-dessus et dans laquelle  $R_{3,x}$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié  
 5 pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbones, ou un groupe de formule :



où  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués,  
 15 le poids moléculaire de ce composé étant inférieur à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et 4500.

De préférence,  $R_0$  et/ou  $R_6$  et/ou  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  du deuxième composé désignent un radical  
 20 contenant de 10 à 22 atomes de carbone.

Lorsque  $R_0$  et  $R_6$  des composés d'ammoniums sont substitués, ils sont de préférence substitués par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs  
 25 groupements hydrocarbonés.

$R_0$  et  $R_6$  désignent avantageusement un groupe contenant 16 atomes de carbone.

30 Dans une forme de réalisation de la composition suivant l'invention,  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  du deuxième composé, pour au moins un  $y$  compris entre 0 et  $n-1$ , sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ .

Dans une autre forme de réalisation  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  du deuxième composé, pour au moins un  $y$  compris entre 0 et  $n-1$ , sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ .

5

Selon une particularité de la composition suivant l'invention,  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.

10

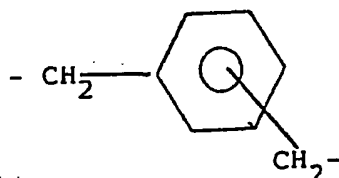
Selon une autre particularité de la composition suivant l'invention,  $R_{3,x}$  du deuxième composé pour au moins un  $x$  compris entre 1 et  $n$ , désigne un groupe :

15

-  $(CH_2)_w$  avec  $w$  compris entre 1 et 10

20

ou

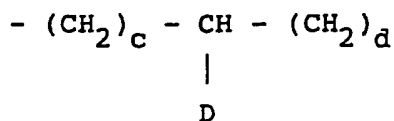


25

un des substituants  $-CH_2-$  pouvant être en position ortho, méta ou para

ou

30



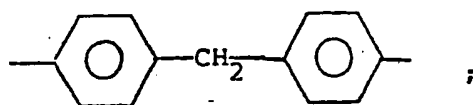
dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $C_1 - 4$  alkyl,

5 c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ;

10

ou



quant à  $R_{1,v}$  et  $R_{2,v}$ , pour au moins un v compris entre 0 et n, ils désignent un radical alkyl inférieur, de préférence -  $CH_3$ , ou un radical -  $CH_2 - CH_2 - OH$ .

20

Dans une forme de réalisation particulière de la composition suivant l'invention, le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est 25 compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.

Dans une autre forme, les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 30 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.

La présente invention a également pour objet un procédé de désinfection dans lequel on ajoute au 35 moins une composition suivant l'invention ou dans lequel

on met en contact une surface à désinfecter avec au moins une composition suivant l'invention.

Elle a encore pour objet un procédé de conservation de boissons ou d'aliments dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'invention ou dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'invention ou dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'invention.

D'autres particularités et détails de l'invention ressortiront de la description détaillée suivante d'exemples de composition.

#### EXEMPLES DE SYNTHÈSE

##### Exemple 1

On a mélangé 6,58 g de N,N,N',N' tétraméthylisopropanol diamine, avec 5,63 g de 1,2 dibromoéthane et 30,9 ml d'eau.

On a porté le mélange à 60° C et on a agité ledit mélange à cette température pendant 12 heures,

On a ensuite porté le mélange à 85° C et on y a ajouté 9,16 g de bromohexadecane.

On a agité la solution pendant 24 heures,

On a ensuite dilué la solution obtenue avec une quantité d'eau correspondant à 20 fois le poids de la solution et on a traité ladite solution au charbon actif.

La composition ainsi obtenue n'est pas une composition suivant l'invention puisque  $R_{3,x}$  n'est pas un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par un groupement hydrocarboné.

5

Cette composition présentait une faible solubilité dans l'eau.

Le composé d'ammonium avait un poids  
10 moléculaire de 1425.

#### Exemple 2

De façon similaire à l'exemple 1, on a  
15 préparé une composition suivant l'invention à partir de 5,86 g de N,N,N',N' tétraméthylpropane diamine, 5,63 g de 1,2-dibromoéthane et 9,16 g de 1-bromo hexadecane. Le composé d'ammonium avait un poids moléculaire de 1370.

20

La composition obtenue, après dilution, avait une coloration blanchâtre et contenait 7,25 % de matière sèche.

#### 25 Exemple 3

En utilisant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on a préparé une composition suivant l'invention à partir de 3,91 g de N,N, N',N' tétraméthylpropane diamine, 2,82 g de 1,2-dibromoéthane, 34,5 ml d'eau et 9,16 g de 1-bromohexadecane. Le composé d'ammonium quaternaire  
30 avait un poids moléculaire de 1059.

Après dilution de la composition et le traitement de celle-ci au charbon actif, la composition contenait 6,39 % de matière sèche.

5    Exemple 4

On a opéré comme dans l'exemple 3 si ce n'est qu'on a utilisé 4,39 g de N, N, N', N' tétraméthyle isopropanol diamine à la place des 3,91 g de N, N, N', N' tétraméthylpropane diamine.

La composition a été purifiée au charbon actif et à la concentration après dilution de la composition était de 6,34 %.

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était d'environ 1091.

20    Exemple 5

On a agité 14,77 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,086 mole) et 11,54 g de 1,3-dibromopropane (0,057 mole) dans 60 ml d'eau pendant 3 heures à une température de 60° C.

On a porté ensuite le mélange à 90° C et on a ajouté à ce mélange 17,45 g (0,057 mole) de 1-bromohexadécane. Ce nouveau mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures.

Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 1531.

Exemple 6

On a agité 17,92 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,1 mole) et 18,37 g de 1,3  
5 dibromopropane (0,09 mole) pendant 2 heures dans 60 ml d'eau à 60° C.

On a ensuite porté le mélange à une température de 90° C et on a ajouté 7,94 g de 1-  
10 bromohexadecane (0,026 mole). On a maintenu le mélange sous agitation pendant 24 heures.

La solution aqueuse a été purifiée par passage dans une colonne de charbon actif.  
15

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 3402.

Exemple 7

20

On a préparé un polymère d'ammonium quaternaire comme dans l'exemple 6. Toutefois les 0,026 moles de 1-bromohexadecane ont été remplacées par 0,026 mole de 1-bromodecane.

25

La composition obtenue était moussante et légèrement jaune. Le rendement de la réaction était de 96 %.

30

Le polymère d'ammonium avait un poids moléculaire de 3234.



Exemple 8

On a mélangé dans 73,35 g d'eau 77,54 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine et 60,57 g de 1,3-dibromopropane. Ce mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante. Une réaction exothermique a été observée.

Après 12 heures de réaction, on a ajouté 50 ml d'eau et on a porté le mélange à 60°C pendant 3 heures. On a obtenu ainsi une composition contenant environ 200 g de polymère hydrosoluble.

Exemple 9

On a ajouté à 28,3 g de la solution du polymère de l'exemple 8, 6,64 g de bromodécane et 15,5 ml d'eau. On a porté la température du mélange à 90°C pendant 24 heures.

La composition obtenue contenait un polymère hydrosoluble ayant un poids moléculaire d'environ 1363.

Exemple 10

On a mélangé à 85°C 17,23 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine, 61,07 g de 1-bromohexadécane et 70 ml d'eau. Ce mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures. La composition obtenue qui contenait un composé d'ammonium quaternaire a été purifiée sur du charbon actif.

Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

Le composé d'ammonium quaternaire obtenu dans cet exemple est un produit présentant une activité antibactérienne.

5     Exemple 11

On a préparé un polymère d'ammonium de la manière décrite dans l'exemple 6, mais on a remplacé le 1-bromohexadécane (0,026 mole) par du 1-bromododécane  
10    (0,026 mole).

Le produit final a été purifié sur charbon actif.

15           Le rendement global de la réaction était de 96 %.

Le poids moléculaire du polymère préparé était d'environ 3290.

20    Exemple 12.

On a ajouté à 28,3 g de la solution aqueuse de polymère de l'exemple 8, 7,48 g de 1-bromododécane et  
25    14,2 ml d'eau.

On a maintenu le mélange sous agitation et à une température de 90°C pendant 24 heures. Après purification par passage sur charbon actif et après  
30    dilution, on a obtenu une composition contenant 9,87 % de matière sèche. Le poids moléculaire du composé obtenu était de 1419.

Exemple 13

172,3g\* de N,N,N',N'- tétraméthylhexane  
diamine et 201,9 g\* de 1,3-dibromopropane ont été mis en  
5 réaction pendant 182 heures à 25° C dans 550 ml d'un  
mélange\* contenant 80 % de diméthylformamide et 20 %  
d'eau. Après cette réaction, on a précipité le polymère  
à l'aide d'acétone anhydre. Le rendement de la réaction  
a été de 80 % et le polymère contenait 41,37 % de  
10 bromure.

(\* soit une solution 2 molaire pour chaque réactif).

Le poids moléculaire de ce polymère était de  
8412.

15

Exemple 14

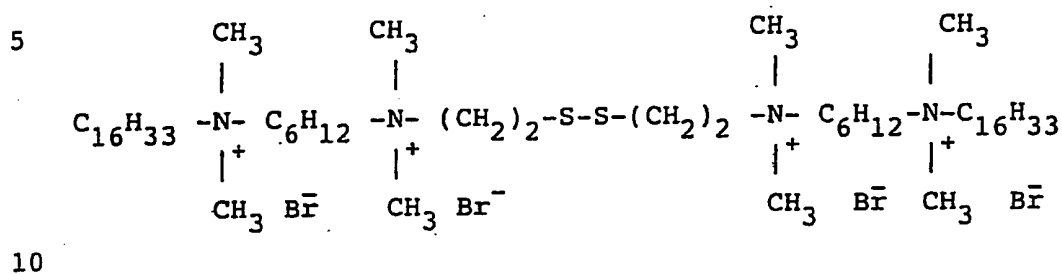
On a préparé un réactif intermédiaire en  
mélangeant en quantité stoechiométrique du tribomure de  
20 phosphore et du 2,2' dithiodiéthanol dans un milieu  
éther. On a chauffé ce mélange à reflux (40° C) et sous  
agitation pendant 18 heures. Le mélange de réaction a  
été lavé deux fois et on a évaporé l'éther. On a  
récupéré ainsi 3,5 g de réactif intermédiaire.

25

On a ensuite ajouté à de l'eau 4,31 g de  
N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine et 3,5 g du réactif  
intermédiaire et on a porté ce mélange à 60° C  
(chauffage à reflux et sous agitation) pendant 24  
30 heures. Ensuite on a ajouté 7,64 g de bromohexadécane  
et on a porté le mélange à 90°C pendant 24 heures  
(chauffage à reflux et sous agitation).

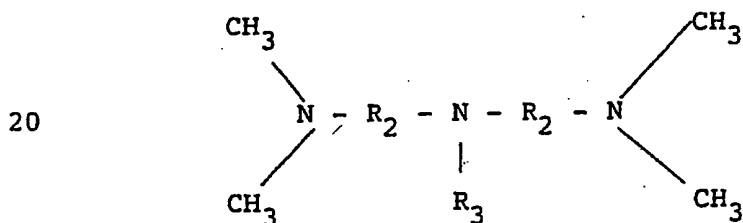
Le mélange ainsi obtenu était limpide,  
35 incolore et visqueux.

Le composé d'ammonium obtenu avait un poids moléculaire de 1235, et répondait à la formule :



#### Exemples 15 à 29

On a préparé divers composés en mélangeant les réactifs suivants :

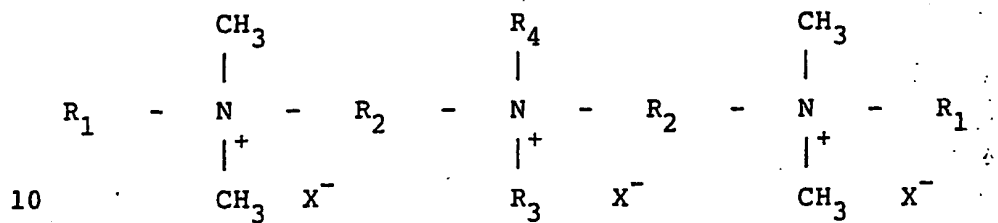


25  $\text{R}_1 - \text{X}$





On a porté ce mélange à une température comprise entre 30 et 100° C pendant 24 heures (à reflux). Ensuite on a ajouté audit mélange un réactif  $\text{R}_4 - \text{X}$  et on a chauffé à reflux le mélange à une température comprise entre 50° C et 120° C pendant 24 heures.

Le tableau suivant donne les produits ou composés que l'on a préparés, ces produits ayant la formule :

5



TABLEAU

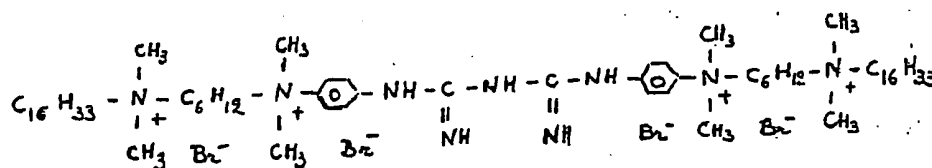
X = Br					
Exemple	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Poids moléculaire
5					
10	15	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> 1201
	16	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>3</sub> 983
	17	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub> 1174
	18	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub> 1201
	19	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> 1258
15	20	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub> 1202
	21	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub> 1230
	22	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> 1286
	23	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>3</sub> 997
	24	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> 1222
20	25	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub> 1257
	26	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub> 1286
	27	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> 1342
	28	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	CH <sub>3</sub> 1053
25	29	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub> 1454

Exemple 30

On a fait réagir en milieu aqueux 2,23 g de dicyanamide de sodium et 10,95 g de p-iodoaniline à 120° C pendant 24 heures. On a alors ajouté au mélange 2 ml d'HCl concentré et ensuite 8,62 g de tétraméthyl diamine hexane. Après avoir chauffé ce mélange à 50° C pendant 24 heures, on a ajouté 15,27 g de bromohexadécane et on a porté le mélange à 90° C pendant 24 heures.

Après décantation, on a éliminé le surnageant aqueux et on a lavé à l'eau le produit décanté.

Ce produit répondait à la formule suivante :



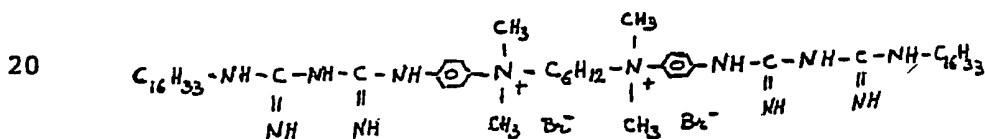
et avait un poids moléculaire de 1460

### Example 31

On a fait réagir sous atmosphère d'argon  
2,23 g de dicyanamide de sodium et 6,04 g de bromohexane  
5 à 140 ° C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté au mélange 4,3 g de p-iodoaniline, on a maintenu le mélange à 240° C pendant 15 heures. On a ensuite ajouté 2 ml d'HCl concentré, de l'eau et 2,15 g de tétraméthyl 1,6 diamine hexane avant de porter le mélange à 90° C pendant 10 heures.

On a ainsi récupéré par décantation un produit qui après lavage à l'eau répondait à la formule



25

30

(poids moléculaire : 1133).



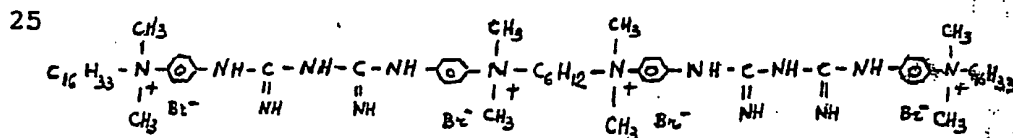
### Exemple 32

On a fait réagir en milieu aqueux sous atmosphère d'azote 2,23 g de dicyanamide de sodium avec 5 8,6 g de p-iodoaniline à 140°C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté 2 ml HCl concentré et de l'eau et 2,15 g de tétraméthyl diamine hexane, on a maintenu la température du mélange à 70° C pendant 15 heures. Ensuite on a ajouté au mélange 6,74 g de bromohexadecane et on a porté la température du mélange à 90° C, température que l'on a maintenue pendant 10 heures.

15            On a récupéré du milieu un composé que l'on a lavé avec de l'eau.

Le composé répondait à la formule suivante  
(poids moléculaire 1553) :



30

Exemple 33

On a fait réagir à 110° C pendant 24 heures  
du 1-bromo docosane avec un excès de diméthylamine dans  
5 un milieu aqueux.

On a ensuite bouilli ce mélange dans un  
milieu basique et par extraction à l'éther et  
distillation on a récupéré un réactif intermédiaire.

10

On a fait réagir 2,23 g de cyanamide de  
sodium avec 8,6 g de p-iodoaniline à 140° C pendant 10  
heures et sous atmosphère d'argon.

15

On a alors ajouté 2 ml d'HCl concentré, de  
l'eau et 6,74 g d'hexadécyl diméthylamine.

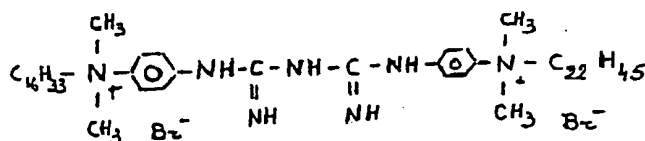
On a porté la température du mélange à 70° C  
pendant 15 heures et on a ajouté 8,84 g de  
20 réactif intermédiaire.

Le mélange a alors été porté à 90° C pendant  
10 heures.

25

On a récupéré ainsi un produit de formule :

30



35 (poids moléculaire 1034).

EXEMPLE D'UTILISATION

Pour effectuer ces essais, on a utilisé la méthode bien connue de dilutions successives dans des tubes à essais et ensemencement sur un milieu de culture tryptone-glucose-extract agar et en utilisant un polyphosphate comme neutralisant.

Les essais de désinfection d'eau dont il est question ci-dessous ont été effectués dans de l'eau de ville ayant une dureté d'environ 35° F, préalablement filtrée sur un filtre millipore de 0,22µ, après trois repiquages successifs de chacune des souches.

L'action inattendue résultant de l'utilisation d'au moins un composé d'ammonium de formule 1 de préférence en association avec des ions de cuivre et/ou d'argent est illustrée dans les exemples suivants dans lesquels la vitesse de destruction de divers micro-organismes tels que ceux infestant les eaux de piscines de natation.

Dans le cas où la composition suivant l'invention est utilisée pour la désinfection d'eau de piscines, on utilise à raison de 0,5 à 10 ppm (parties par million) de composé d'ammonium par rapport au poids du milieu aqueux à désinfecter et à raison de 0,5 à 5 ppm de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard) d'argent.

Exemple I

On a traité une eau contenant 490.000 germes/ml de Streptocoque faecalis ATCC 6569 par  
 5 diverses compositions. Les résultats des traitements sont donnés dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

10	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
15	- 0,5 ppm du composé de l'exemple 10 + 3 ppm du composé de l'exemple 6	5	2,45
20	- idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	0,84
	- 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	+ 100
25	- 1,5 ppm du composé de l'exemple 1 + 1,5 ppm du composé de l'exemple 2	5	0,39
30	- idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	0,0006

Cet exemple montre que l'utilisation d'un  
 35 composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire

- compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 avec du cuivre et de l'argent permet une destruction plus rapide du Streptocoque faecalis par rapport à celle obtenue en utilisant un composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire inférieur à 1000, avec du cuivre et de l'argent.

10

Exemple II

- On a traité une eau contenant 620.000 germes/ml d'Escherichia coli ATCC 11229 par diverses compositions. Le tableau II suivant reprend les résultats de ces traitements.

TABLEAU II

20	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
25	- 0,5 ppm du composé de l'exemple 10 + 3 ppm du composé de l'exemple 2	5	1,22
30	- idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	0,1
	- 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	100

35

Exemple III

On a traité une eau contenant 920.000 germes/ml de Staphylocoque aureus ATCC 6538 par diverses compositions. Les résultats de ces traitements sont donnés dans le tableau III suivant :

TABLEAU III

	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
10			
15	+ 1 ppm Cu	5	100
	+ 5 ppb Ag	30	100
	0,5 ppm du composé	5	13,58
20	de l'exemple 10 + 3 ppm du composé		
	de l'exemple 6	30	2,00
	idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	1,2
		30	0,0005
25	1,5 ppm polymère exemple 5+	5	6,80
	1,5 ppm polymère exemple 6		
	- idem + 1 ppm Cu	5	0,58
30	+ 5 ppb Ag		
	1,5 ppm polymère exemple 7	5	16,3
	+	15	1,45
	1,5 ppm polymère exemple 9	30	0,125
35			

Suite du TABLEAU III

	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
5			
	idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	0,23
		15	0,000
		30	0,000
10			
	1,5 ppm polymère exemple 11	5	11,95
	1,5 ppm polymère exemple 12	15	0,002
		30	0,000
15			
	idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag	5	0,006
		15	0,000
		30	0,000
20			

Exemple IV

25            On a traité une eau contenant 310.000 germes/ml de *Streptococcus faecalis* ATCC 6569 avec des polymères des exemples 1 à 4.

TABLEAU IV

	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
5			
	3 ppm polymère exemple 2	5	16
	+ 1 ppm Cu	15	0,023
		30	0,0013
10			
	3 ppm polymère exemple 1	5	90
		15	72
	+ 1 ppm Cu	30	32
15			
	3 ppm polymère exemple 3	5	2,5
		15	0,012
	+ 1 ppm Cu	30	0,0006
20			
	3 ppm polymère exemple 4	5	61
		15	32
	+ 1 ppm Cu	30	5

25 Exemple V

On a isolé une souche bactérienne dans une piscine médicale et on a déterminé que cette souche était un *Acinobacter calcoaceticus lwoffii*. La concentration initiale en germes était de 135.000 germes/ml.



TABLEAU V

	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact minutes	% de bactéries restantes
5			
	3 ppm polymère exemple 3 + 1 ppm Cu	120	0,000
10	3 ppm polymère exemple 4 + 1 ppm Cu	120	0,23

15 Exemple VI

On a traité une eau contenant 210 . 000  
germes/ml de Acetobacter hansenii déterminé par le  
Laboratoire J. SIMON - Bierges - Belgique.

20

Ces germes ont été isolées dans une piscine  
couverte. Les résultats du traitement de cette eau sont  
donnés dans le tableau VI suivant :

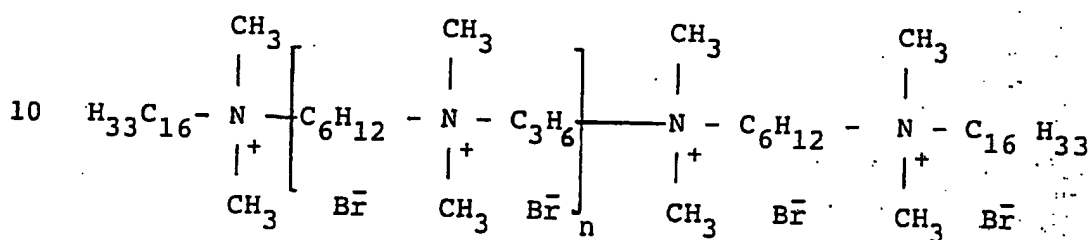
TABLEAU VI

	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	temps de contact	% de bactéries restantes
5			
	3 ppm polymère exemple 3	2 heures	17
	+ 1 ppm Cu	1 jour	1,04
		6 jours	0,000
10			
	3 ppm polymère exemple 4	2 heures	69
	+ 1 ppm Cu	1 jour	23
		6 jours	4,5
15			
	3 ppm polymère exemple 2	2 heures	19
	+ 1 ppm Cu	1 jour	0,38
		2 jours	0,000
20			
	3 ppm polymère exemple 1	2 heures	137
	+ 1 ppm Cu	1 jour	231
		2 jours	461
25			
	3 ppm polymère exemple 13	2 heures	105
	+ 1 ppm Cu	1 jour	98
		2 jours	117

De plus, on a remarqué que le traitement  
desdits germes par les polymères des exemples 1 et 13  
provoquait le dégagement d'odeurs nauséabondes.

Exemple VI

On a traité une eau contenant des germes de  
 Pseudomonas Stujeri provenant d'une piscine avec 3 ppm  
 5 d'un composé de formule :



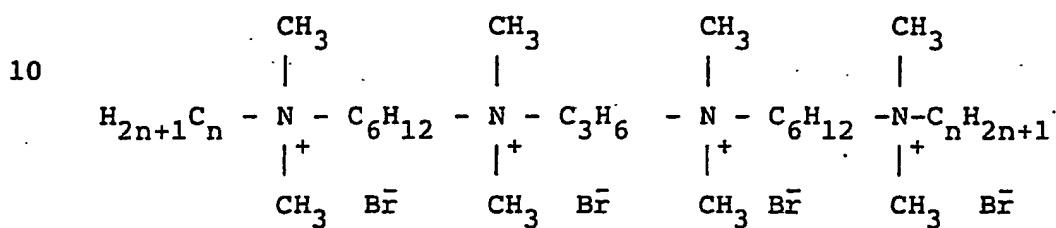
et 1 ppm d'ion Cu.

Les résultats de ces essais sont donnés dans  
 le tableau suivant :

20	n	poids moléculaire	% de bactéries restantes après 120 minutes
25	4	2280	0,00004
	5	2654	0,00004
	12	5300	0,001
30	19	7900	1,2

Exemple VIII

De manière similaire à l'exemple VIII, une  
 eau de piscine contenant des germes d'Acetobacter  
 5 Hansenii a été traitée par 3 ppm d'un composé de formule



15 et 1 ppm de Cu.

Les résultats de ces essais sont donnés dans  
 le tableau suivant :

20

25

30

composé	n	% des germes restants après 2 heures	
		hansenii	lwoffi
H	8	30	50
J	12	0,004	0,003
K	16	0,022	0,0009

Exemple IX

Après stérélisation de filtres en papier  
Whatman<sup>®</sup> (qualité 4), on a traité ceux-ci au moyen de  
5 diverses solutions. Le tableau suivant donne les  
traitements subis par les différents papiers-filtre.

10	Filtre	Traitement
15	A	Aucun
20	B	le filtre a été plongé pendant 10 minutes dans une solution à 1 % du composé K de l'exemple IX et a ensuite été rincé 3 fois avec 100 ml d'eau
25	C	le filtre a été plongé pendant 10 minutes dans une solution à 1 % du composé K de l'exemple IX et à 0,01 % Ag <sup>+</sup> et rincé trois fois avec 100 ml d'eau distillée.
30		

On a préparé une suspension de *Staphylococcus Aureus* (ATCC 6538) contenant environ  $2 \cdot 10^4$  germes/ml.

5 On a placé 1 ml de cette suspension sur un milieu tryptone-glucose-extrait agar. Après avoir déposé sur ledit milieu le papier on a placé ledit milieu dans une chambre d'incubation (37° C).

10 On a ainsi remarqué que les bactéries croissent dans le milieu ainsi que sur le filtre A, tandis que la croissance des bactéries est empêchée sur les filtres B et C.

15 Ainsi les produits et compositions suivant l'invention adhèrent au papier et ne diffusent pas dans le milieu. Un papier traité par une composition suivant l'invention peut dès lors être considéré comme une barrière efficace au passage de bactéries.

20 Plus de 72 heures après le traitement, le papier filtre traité possédait toujours des propriétés antibactériennes.

#### Exemple X

25

On a traité une eau de piscine contenant 540 000 germes/ml d'*Acinetobacter calcoaceticus* lwoffii avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 et 1 ppm de Cu et une eau de piscine  
30 contenant 440 000 germes/ml de *Pseudomonas stutzeri* avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 en combinaison avec 10 ppb d'argent.

Ces essais ont montré que l'*Acinetobacter calcoaceticus* et le *Pseudomonas stutzeri* étaient détruits très rapidement. Ainsi, au plus tard 4 heures après le début du traitement, moins de 0,00001 % du nombre de germes présents au début du traitement restait dans le milieu.

Des essais sur des souches de champignons que l'on retrouve aux abords des piscines telles que *Trichophyton rubrum* ou *Chrysosporium Keratinophilum* ont montré l'action fongicide en 24 heures du composé de l'exemple 30 dissous dans l'eau à une concentration moindre que 50 ppm en présence de 30 ppm de Cu et 100 ppb de Ag.

15

L'invention a donc aussi pour objet une composition fongicide à usage externe par exemple pour le traitement de champignons se développant sur le corps humain ou sur le corps d'un animal, cette composition contenant au moins un composé suivant l'invention et, de préférence, un agent favorisant la pénétration dudit composé. Un tel agent est par exemple de l'éthanol ou un autre alcool.

20

Dans le cas où la composition ou le procédé suivant l'invention sont appliqués à la désinfection d'eau, on utilise, de préférence au moins un polymère d'ammonium quaternaire de formule 1 tel que défini plus haut, à raison de 0,5 à 1000 parties par million (ppm) du milieu aqueux à désinfecter. Quant aux ions des métaux, tels que le cuivre et l'argent, qui peuvent être produits au sein de ce milieu aqueux par électrolyse ou par addition à celui-ci de sels hydrosolubles de ces métaux, tels que sulfate, chlorure, nitrate, etc, ils sont utilisés, de préférence, à des concentrations de 0,5 à 5 ppm pour les ions de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard), plus particulièrement de 1 à 10 ppb pour les ions d'argent.

15

Lorsqu'on doit désinfecter des surfaces, la composition suivant l'invention est projetée ou pulvérisée sur lesdites surfaces.

20

Il va de soi que pour désinfecter des surfaces, il est également possible de tremper les surfaces à désinfecter dans un bain.

25

La composition suivant l'invention est également utile pour la conservation d'aliments ou de boissons puisqu'elle permet une destruction rapide des germes au moyen de très faible quantité et qu'elle reste efficace pendant une longue période de temps.

30

On a préparé une composition similaire à celle de l'exemple 5, si ce n'est que l'on a utilisé une eau minérale vendue en bouteilles de 1,5 litre pour la préparation d'une solution contenant ladite composition et pour la dilution de ladite solution.



Cette solution diluée additionnée de cuivre et d'argent a ensuite été ajoutée dans des bouteilles d'eau vendues dans le commerce de sorte que l'eau contenait moins de 1 ppm de polymère, de préférence environ 0,5 ppm de polymère, environ 0,4 ppm de cuivre et 5 ppb d'argent.

Les résultats de l'utilisation de cette composition pour la conservation de boissons sont donnés dans le tableau VII suivant :

TABLEAU VII

15	Quantité et nature des ingrédients ajoutés	x heures	nombre de germes res- tants (type pseudo- monas) après x heures
20			
25	eau de commerce + 0,5 ppm polymère exemple 5 + 0,4 ppm cuivre + 5 ppm argent	0 2 2000	3000 0 0
30	eau de commerce	0 2 2000	3000 5000 6000

La composition suivant l'invention peut, vu la faible quantité nécessaire pour obtenir la destruction rapide des germes, être utilisée dans la conservation de boissons, d'aliments, etc.

5

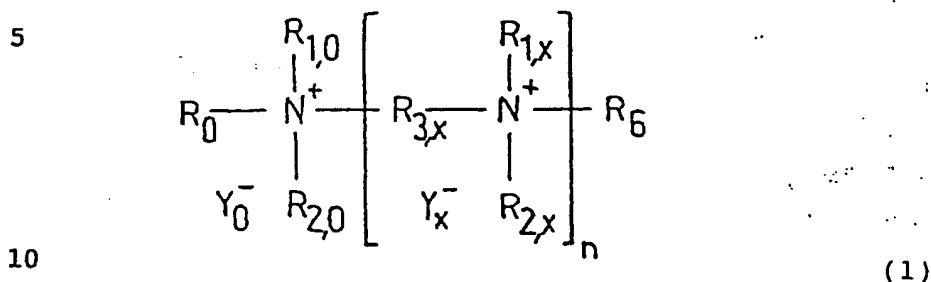
La composition suivant l'invention peut ainsi être ajoutée pendant l'étape de cuisson de confitures, peut être injectée dans des aliments. On peut également imprégner ou imbiber des aliments d'une composition  
10 suivant l'invention en trempant lesdits aliments dans un bain contenant ladite composition ou en pulvérisant sur lesdits aliments ladite composition.

De façon avantageuse, la composition suivant  
15 l'invention peut être utilisée pour le dégraissage et la stérilisation de la laine.

Les composés suivant l'invention peuvent être utilisés dans des savons, dentifrices, shampoings, pansements médicaux, pour la conservation d'aiguilles de  
20 seringues, de verres de contact, pour la stérilisation d'enzymes extraits de bactéries sans risque de dénaturation, pour la protection du bois, pour la conservation d'hydrocarbures, pétrole, papiers, cotons,  
25 pour la destruction de bactéries sulfato-réductrices, pour des traitements agricoles, antifongiques, etc.

## REVENDEICATIONS

1. Composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

15 n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s) ;

$x$  est un nombre compris entre 1 et  $n$  :

20 R<sub>0</sub> et R<sub>6</sub> qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides ;

25

$R_{1,y}$ ,  $R_{2,y}$  pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné,  $R_{1,y}$  et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides,  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés

30

respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$  ; au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou

5  $R_{2,y}$  désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone lorsque le composé ne contient pas de groupes biguanides ;

10  $R_{3,x}$ , pour  $x$  compris entre 1 et  $n$ , désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :

15  $-(CH_2)_s - S - (CH_2)_t -$   
 $-(CH_2)_s - S - S - (CH_2)_t -$   
 $-(CH_2)_s - S - O - (CH_2)_t -$  ou encore un groupe de formule  $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_t$ , lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide

20 où  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués par des groupements hydrocarbonés,

25  $R_{3,x}$  pouvant être identique ou différent de  $R_{3,x+1}$ , et

$Y_0^-$  et  $Y_x^-$  désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène, le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

30 2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  contient de 10 à 22 atomes de carbone.

3. Composé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins un radical  $R_0$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  contient de 12 à 16 atomes de carbone.

5 4. Composé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour au moins un  $y$  compris entre 0 et  $n-1$ ,  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  ou/et  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y+1}$ .

10

5. Composé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  forment un groupe  $-(CH_2)_2-$ .

15

6. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que  $R_{3,x}$  est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  lorsque  $x$  est un nombre pair tandis que  $R_{3,x}$  est un groupe de formule  $-(CH_2)_6-$  lorsque  $x$  est un nombre impair, ou inversement.

20

7. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers, compris entre 1 et 3.

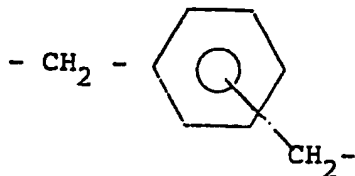
25

8. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que pour au moins un  $x$  compris entre 1 et  $n$ ,  $R_{3,x}$  désigne un groupe

$-(CH_2)_w-$  avec  $w$  compris entre 1 et 10 ;

30

ou

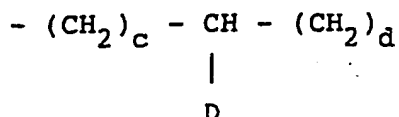


, un des

35

substituants  $-\text{CH}_2-$  pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

5



10

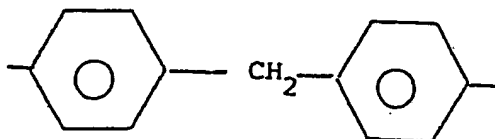
dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{C}_1 - 4$  alkyl,

15

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme  $c + d$  est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

20

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ; ou



25

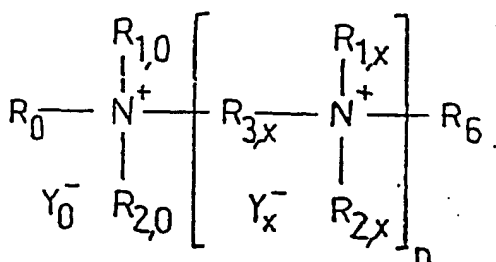
9. Composition destinée à la désinfection de liquides et/ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des 30 revendications précédentes.

10. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un 35 mélange de tels ions.

11. Composition suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce qu'elle contient également un deuxième composé d'ammonium quaternaire de formule générale

5

10



15

(2)

20

dans laquelle :

$n$  est un nombre entier supérieur ou égal à 1 ;

25

x est un nombre compris entre 1 et n :

30  $R_0$  et  $R_6$  qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone, et

35  $R_{1,y}$ ,  $R_{2,y}$  pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné,  $R_{1,y}$

et  $R_{2,y}$  pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone,  $R_{1,y}$  et/ou  $R_{2,y}$  pouvant être reliés respectivement à  $R_{1,y+1}$  et/ou  $R_{1,y-1}$  et à  $R_{2,y+1}$  et/ou  $R_{2,y-1}$  ;

5

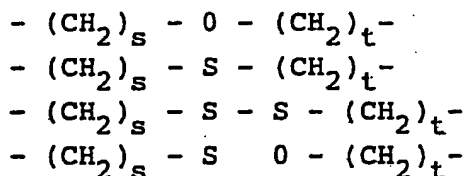
$Y_O^-$  et  $Y_X^-$  désignent un anion, de préférence un atome d'halogène, et

10

$R_{3,x}$  désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, ou

un groupe de formule :

15



20

où  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués, le poids moléculaire de ce composé étant inférieur à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et 4500.

25

12. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins un radical désigné par  $R_O$ ,  $R_6$ ,  $R_{1,y}$  ou  $R_{2,y}$  du deuxième composé d'ammonium quaternaire désigne un radical contenant de 10 à 22  
30 atomes de carbone.

13. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que  $R_O$  et  $R_6$  du deuxième composé d'ammonium désignent un radical  
35 contenant de 12 à 16 atomes de carbone.



14. Composition suivant la revendication 13, caractérisée en ce que  $R_0$  et  $R_6$  contiennent un même nombre d'atomes de carbone.

5 15. Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que  $R_0$  et  $R_6$  contiennent 16 atomes de carbone.

10 16. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que, pour au moins un  $y$  compris entre 0 et  $n-1$ ,  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y} + 1$  ou/et  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y+1}$  du deuxième composé d'ammonium sont reliés entre eux et forment un groupe identique à  $R_{3,y} + 1$ .

15

17. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que  $R_{1,y}$  et  $R_{1,y} + 1$  et/ou  $R_{2,y}$  et  $R_{2,y} + 1$  forment un groupe de formule  $-(CH_2)_2^-$ .

20

18. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que  $R_{3,x}$  du deuxième composé d'ammonium est un groupe de formule  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  lorsque  $x$  est un nombre pair tandis que  $R_{3,x}$  est un groupe de formule  $-(CH_2)_6^-$  lorsque  $x$  est un nombre impair, ou inversement.

25

19. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que  $s$  et  $t$  sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.

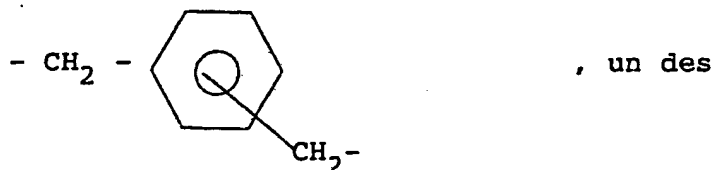
30

20. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que pour au moins un  $x$  compris entre 1 et  $n$ ,  $R_{3,x}$  désigne un groupe

-  $(\text{CH}_2)_w$  - avec w compris entre 1 et 10 ;

ou

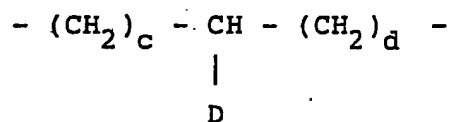
5



10

substituants  $-\text{CH}_2-$  pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

15



20

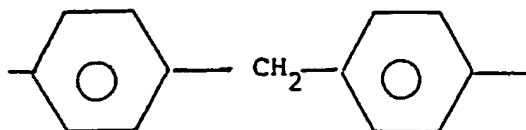
dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{C}_1 - 4$  alkyl,

25

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme  $c + d$  est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ; ou

30



35

21. Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que  $R_{1,v}$  et  $R_{2,v}$  du deuxième composé d'ammonium pour un  $v$  compris entre 0 et  $n$  désignent un radical alkyl inférieur, de préférence  $-CH_3$ , ou un  
5 radical  $-CH_2-CH_2-OH$ .

22. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisée en ce que le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant  
10 un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.

15 23. Composition suivant la revendication 22, caractérisée en ce que les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.

20 24. Procédé de désinfection de liquides, caractérisé en ce qu'on ajoute à ces liquides au moins une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

25 25. Procédé de désinfection de surfaces infectées, caractérisé en ce qu'on met ces surfaces en contact avec au moins une composition désinfectante suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

30 26. Procédé de conservation de boissons dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

27. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

5 28. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

10 29. Support traité par une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

15 30. Composition fongicide et/ou bactéricide, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 90/00009

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>5</sup> C08G 73/02, C07C 211/63, 279/12, 323/25, A01N 33/12, A23L 3/34, C02F 1/50		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched †		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C08G, C07C, A01N, A23L, C02F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ‡		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT †</b>		
Category *	Citation of Document, †† with indication, where appropriate, of the relevant passages †‡	Relevant to Claim No. †‡
A	WO, A, 87/02221 (FABRICOM AIR CONDITIONING) 23 April 1987	
A	US, A, 4217914 (JACQUET et al.) 19 August 1980	
-----		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: †‡</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
13 June 1990 (13.06.90)		04 July 1990 (04.07.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

BE 9000009

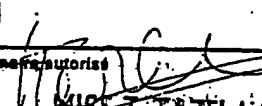
SA 35238

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/06/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123	02-06-87
		EP-A- 0250459	07-01-88
		JP-T- 63501793	21-07-88
		US-A- 4923619	08-05-90
US-A- 4217914	19-08-80	LU-A- 70096	13-04-76
		LU-A- 71849	05-01-77
		BE-A- 829081	14-11-75
		CA-A- 1134865	02-11-82
		CA-A- 1059436	31-07-79
		CH-A- 611156	31-05-79
		CH-A- 629177	15-04-82
		DE-A- 2521899	04-12-75
		DE-A, B, C 2521960	08-04-76
		FR-A, B 2270846	12-12-75
		FR-A, B 2270851	12-12-75
		FR-A, B 2428437	11-01-80
		FR-A, B 2465478	27-03-81
		FR-A, B 2458281	02-01-81
		GB-A- 1508215	19-04-78
		GB-A- 1513672	07-06-78
		NL-A- 7505670	18-11-75
		NL-A- 7505672	18-11-75
		US-A- 4422853	27-12-83

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/BE 90/00009

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB <sup>5</sup> : C 08 G 73/02, C 07 C 211/63, 279/12, 323/25, A 01 N 33/12, A 23 L 3/34, C 02 F 1/50		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>5</sup>	C 08 G, C 07 C, A 01 N, A 23 L, C 02 F	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>*</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	WO, A, 87/02221 (FABRICOM AIR CONDITIONING) 23 avril 1987  --	
A	US, A, 4217914 (JACQUET et al.) 19 août 1980  -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13 juin 1990</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">04.07.90</div>
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>		Signature du fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">               MISS T. TAZELAAR           </div>

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

BE 9000009  
SA 35238

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26/06/90  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 8702221	23-04-87	LU-A- 86123	02-06-87
		EP-A- 0250459	07-01-88
		JP-T- 63501793	21-07-88
		US-A- 4923619	08-05-90
-----			
US-A- 4217914	19-08-80	LU-A- 70096	13-04-76
		LU-A- 71849	05-01-77
		BE-A- 829081	14-11-75
		CA-A- 1134865	02-11-82
		CA-A- 1059436	31-07-79
		CH-A- 611156	31-05-79
		CH-A- 629177	15-04-82
		DE-A- 2521899	04-12-75
		DE-A, B, C 2521960	08-04-76
		FR-A, B 2270846	12-12-75
		FR-A, B 2270851	12-12-75
		FR-A, B 2428437	11-01-80
		FR-A, B 2465478	27-03-81
		FR-A, B 2458281	02-01-81
		GB-A- 1508215	19-04-78
		GB-A- 1513672	07-06-78
		NL-A- 7505670	18-11-75
		NL-A- 7505672	18-11-75
		US-A- 4422853	27-12-83
-----			



ANSWER 5 OF 7 HCAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS

AN 1991:44198 HCAPLUS  
 DN 114:44198  
 TI Ionene polymers as disinfecting agents  
 IN Legros, Alain  
 PA Fabricom Air Conditioning S. A., Belg.  
 SO PCT Int. Appl., 56 pp.  
 CODEN: PIXXD2  
 DT Patent  
 LA French  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO---9009405	A1	19900823	1990WO-BE00009	19900215
	W: AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MC, MG, MW, NL, NO, RO, SD, SE, SU, US				
	RW: AT, BE, BF, BJ, CF, CG, CH, CM, DE, DK, ES, FR, GA, GB, IT, LU, ML, MR, NL, SE, SN, TD, TG				
	BE---1002830	A5	19910625	1969BE-0000149	19890215
	CA---2027548	AA	19900816	1990CA-2027548	19900215
	AU---9052636	A1	19900905	1990AU-0052636	19900215
	EP---411111	A1	19910206	1990EP-0904197	19900215
	EP---411111	B1	19941102		
	R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE				
	JP--03504019	T2	19910905	1990JP-0504505	19900215
	ES---2066196	T3	19950301	1990ES-0904197	19900215
	NO---9004433	A	19901213	1990NO-0004433	19901012
PRAI	1989BE-0000149		19890215		
	1990WO-BE00009		19900215		

AB Ionene polymers having (substituted) (O- or S-contg.) hydrocarbon side chains are useful as bactericides resisting degradn. by heat or oxidn. and presenting no odor problems. Aq. polymn. of 6.58 g HOCH(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> with 5.63 g BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, and reaction of the product with 9.16 g Cl<sub>6</sub>H<sub>33</sub>Br gave a compn. with mol. wt. 1425. Treating H<sub>2</sub>O contg. 490,000 bacteria/mL (Streptococcus fecalis) with 1.5 ppm with this compn. and 1.5 ppm compn. from 5.86 g Me<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>, 5.63 g BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, and 9.16 g Cl<sub>6</sub>H<sub>33</sub>Br for 5 min left 0.39% surviving bacteria; vs. -100% when treated with 1 ppm Cu and 5 ppb Ag.

IT 28728-55-4DP, 1,3-Dibromopropane-N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine copolymer, SRU, reaction products with ionene polymers (bactericides, manuf. of)